Über die Einwirkung
von Phtalsäureanhydrid auf Nitrophenole.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Karl Maurer
aus **Coburg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 4. August 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

Über die Einwirkung
von Phtalsäureanhydrid auf Nitrophenole.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Karl Maurer
aus **Coburg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Tag der Annahme der Dissertation: 4. August 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1913.

Meinen lieben Eltern

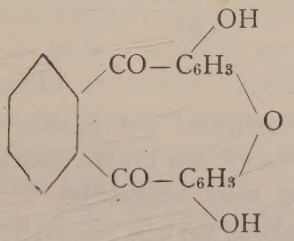
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der k. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

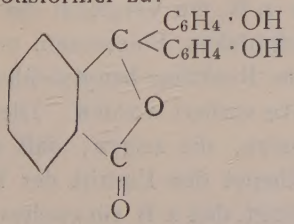
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Lipp, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse und seine wertvollen Ratschläge. Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. G Rohde für die tatkräftige Förderung der Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole entstehen im allgemeinen Phtaleïne, eine Reaktion, die im Jahre 1871 von Adolf von Baeyer entdeckt wurde. Der dabei stattfindende Wasseraustritt wurde von Baeyer zunächst so gedeutet, daß der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids mit je einem Kernwasserstoff zweier Phenolmoleküle reagiert. Er schrieb daher dem Fluoreszeïn folgende Konstitutionsformel zu:



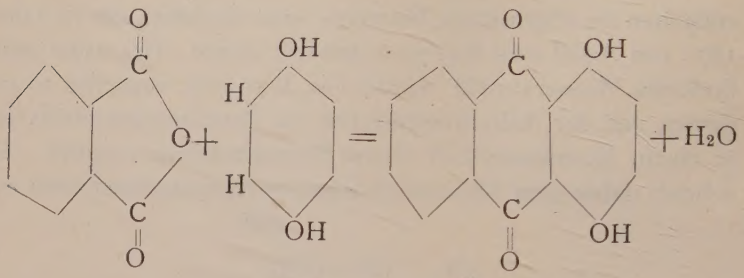
Die Annahme dieser symmetrischen Konstitution der Phtaleïne erwieß sich als unrichtig, als Baeyer[1]) durch Kalischmelze des Phenolphtaleïns Dioxybenzophenon erhielt und Friedel und Crafts[2]) endgültig bewiesen, daß die Muttersubstanz der Phtaleïne, das Phtalophenon, ein Derivat des Triphenylmethans ist. Es tritt also nicht der Anhydridsauerstoff des Phtalsäureanhydrids, sondern eines seiner Karbonylsauerstoffatome in Reaktion, sodaß die Konstitution der Phtaleïne asymmetrisch ist. Dem Phenolphtaleïn z. B. kommt demnach folgende Konstitutionsformel zu:



[1]) An. 202, 38.

[2]) Rev. scientifique, 1878, März.

In der Tat kann aber Phtalsäureanhydrid unter geeigneten Bedingungen auf Phenole auch so einwirken, daß das Anhydridsauerstoffatom reagiert. In diesem Falle tritt aber der Sauerstoff mit zwei Kernwasserstoffatomen von nur einem Phenolmolekül als Wasser aus, und das Kondensationsprodukt ist ein Derivat des Anthrachinons. Beispiel:



Chinizarin

Daß Phtalsäureanhydrid auf gewisse Phenole auch noch in einem andern Sinne als den beiden oben erwähnten einwirken kann, wurde bislang nicht beobachtet.

Die Phtaleïnreaktion hat eine besondere Bedeutung erlangt, weil sie in hervorragendem Maße modifizierbar ist, und einige Phtaleïne als Farbstoffe unersetzlich geworden sind. Einerseits gestattet die Einführung von Substituenten in bereits fertig gebildete Phtaleïne die Gewinnung zahlreicher Derivate, andererseits hat man auch nicht versäumt die Reaktion sowohl auf substituierte Phenole als auch auf substituiertes Phtalsäureanhydrid auszudehnen.

In den letzteren Fällen wird die Natur des entstehenden Phtaleïns hauptsächlih beeinflußt durch die Wahl des verwendeten Phenols, wie z. B. ein Vergleich der chemischen Eigenschaften von Phenolphtaleïn, Fluoreszeïn oder Rhodamin lehrt. Infolgedessen ist die Reaktion hauptsächlich durch Wahl verschiedener Phenole variiert worden. Die chemiche Literatur ist reich an Beispielen, die zeigen, daß die verschiedensten Substituenten im Phenol den Eintritt der Phtaleïnreaktion gestatten. Es ist bestätigt, daß z. B ein zweites, drittes Hydroxyl[1]),

[1]) Baeyer, Ber. 4. 457.

ferner die Gruppen O CH_3 [1]), NH_2 [2]), $N(CH_3)_2$ [3]) sowie Halogen[4]) im Phenolrest die Kondensationsfähigkeit des Phenols nicht aufheben. Merkwürdigerweise existiert aber kein Beispiel für die Kondensation eines Nitrophenols mit Phtalsäureanhydrid zu einem nitrierten Phtaleïn oder Anthrachinonderivat, obgleich die Reaktionsfähigkeit und auxochrome Wirkung der Nitrogruppe ihre Einführung in das Phtaleïnmolekül empfehlen. Nitrierte Phtaleïne sind auch bereits bekannt, doch wurden sie anders gewonnen. Solche mit den Nitrogruppen in den Phenylresten wurden durch Nitrieren der fertig gebildeten Phtaleïne, solche, die im Phtalsäurerest nietriert sind, durch Kondensation von Nitrophtalsäureanhybrid mit Phenolen erhalten. Dinitrophenolphtaleïn [5]) und Abkömmlinge des Dinitrofluoreszeïns [6]) sind als gelbe Farbstoffe im Gebrauch.

Zu diesen und vielen anderen in den Phenylresten nitrierten Phtaleïnen muß man der Theorie nach auch auf synthetischem Wege gelangen, indem man die entsprechenden Nitrophenole mit Phtalsäureanhydrid kondensiert

Festzustellen, ob in diesen Fällen die Phtaleïnbildung tatsächlich eintritt, oder ob bei Anwendung von Nitrophenolen eine andere oder überhaupt keine Reaktion statthat, war der Zweck dieser Arbeit.

---

[1]) Baeyer und Kochendörfer, Ber. 22. 2199.
[2]) D.R.P. 44002, Frdl. II. 68.
[3]) D.R.P. 44002, Frdl. II. 70.
[4]) Bayer, An. 202. 43.
[5]) J. A. Hall, Proc. chem. Soc. 1893, 14. Friedl. II. 89.
[6]) Reverdin, Ber. 30. 333, (1897). Friedl. V. 227.

Spezieller Teil.

I.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf einwertige Mononitrophenole.

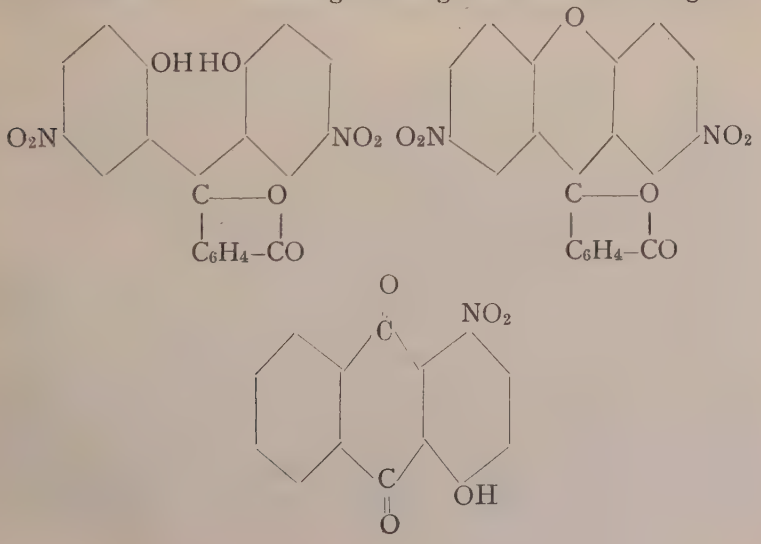
Die Kondensationsversuche wurden nach folgendem Prinzip ausgeführt. Zunächst ließ ich Phtalsäureanhydrid auf Nitrophenol im Molekularverhältnis 1 : 2 bei relativ niederer Temperatur, dann im Verhältnis 1 : 1 bei höherer Temperatur einwirken, um im ersten Falle die Bedingungen für die Bildung eines Phtaleïns, im zweiten die für die Bildung eines Anthrachinonderivates zu erfüllen. Nach der Ausführung eines Versuches ohne Anwendung von Kondensationsmitteln wurde versucht, eine Einwirkung unter Benutzung von solchen zu erreichen. Zur Anwendung kamen wasserfreies Aluminiumchlorid, konzentrierte Schwefelsäure, Chlorzink und Zinntetrachlorid. Bei allen Versuchen, die mit den drei Nitrophenolen angestellt wurden, rief nur die Anwesenheit von Aluminiumchlorid eine Reaktion hervor, während die anderen Kondensationsmittel sich als unbrauchbar erwiesen. Richtige Wahl der Temperaturen und Dauer der Einwirkung spielten naturgemäß ebenfalls eine wichtige Rolle und wurden aus Vorversuchen ermittelt. Die Untersuchung der Schmelzen auf neugebildete Produkte geschah folgendermaßen.

Die zu erwartenden Kondensationsprodukte waren voraussichtlich in kochendem Wasser wenig oder unlöslich, analog dem Verhalten der schon bekannten nitrierten Phtaleïne und Oxyanthrachinone. Verbindungen dieser Art mußten daher nach der Entfernung der wasserlöslichen Ausgangsmaterialien aus den Schmelzen zurückbleiben. Die Entfernung der Ausgangsmaterialien bot keine Schwierigkeiten. o-Nitrophenol ließ sich

auf Grund seiner Flüchtigkeit durch Destillation mit Wasserdampf entfernen, m- und p Nitrophenol durch Auskochen mit Wasser. Ebenso wurde unverändertes Phtalsäureanhydrid entfernt, das beim Kochen der Schmelzen mit Wasser als Phtalsäure in Lösung geht. Die gesamte Menge des o-Nitrophenols war nach der Destillation direkt bestimmbar, m- und p-Nitrophenol ließen sich durch fraktionierte Krystallisation gut von der schwerer löslichen Phtalsäure trennen und so ebenfalls der Menge nach bestimmen. Auch die Kondensationsmittel gingen beim Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser in Lösung; Schmelzen, die mit Zinntetrachlorid gewonnen wurden, mußten jedoch zur Vermeidung der Bildung von unlöslicher Metazinnsäure zuerst mit nur warmem Wasser extrahiert werden. Bei allen Versuchen wurde darauf geachtet, unveränderte Ausgangsmaterialien möglichst ohne Verlust zurückzugewinnen, um von dem Verlauf der Reaktion ein besseres Bild zu bekommen und keine wasserlöslichen Reaktionsprodukte der Beobachtung entgehen zu lassen.

1. Einwirkung auf p-Nitrophenol.

Da erfahrungsgemäß der Eingriff des Phtalsäureanhydrids in o- oder p-Stellung zur Hydroxylgruppe des Phenols erfolgt, so erscheint nur die Bildung der folgenden Produkte möglich:



Vorversuche ohne Kondensationsmittel verliefen ganz ergebnislos. Auch konzentrierte Schwefelsäure und wasserfreies Aluminiumchlorid vermochten keine Reaktion zu veranlassen, wenn Phtalsäureanhydrid mit p Nitrophenol im Molekularverhältnis 1:1 oder 1:2 gemischt war. Schwefelsäure war bei diesen Versuchen bis zu 8 Stunden zur Einwirkung gebracht worden Zufällig wurde aber gefunden, daß eine reichliche Menge eines wasserunlöslichen Reaktionsproduktes entstand, wenn mehr als zwei Moleküle Phtalsäureanhydrid zugegen waren. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung dieses Körpers ergeben sich aus folgender Tabelle:

Versuch:		I.	II.	III.
Zeit in Stunden . . .		2	1	3
Temperatur in °C . .		180	160	135
in Gramm	Phtalsäureanhydrid .	10	10	11
	p-Nitrophenol . . .	7	7	7
	Aluminiumchlorid .	3	4	3
	Rückstand	5	6	7

Ausführung des Hauptversuches:

Ein Gemisch von 100 g p-Nitrophenol und 156 g Phtalsäureanhydrid wurde schnell mit 56 g Aluminiumchlorid verrieben und die Mischung in einem Kolben 4 Stunden lang im Ölbad auf 130° erhitzt. (Temperatur im Ölbad gemessen). — Es empfiehlt sich, das nötige Aluminiumchlorid dem Gemisch schon vor dem Erhitzen beizugeben, da es sich bei späterem Zusatz in der Schmelze zusammenballt und dadurch an Wirksamkeit verliert. — Während des Erhitzens der Schmelze ist wahrzunehmen, daß etwa bei 100° eine reichliche Salzsäureentwicklung einsetzt, und daß nach 2 Stunden die erst flüssige, helle Schmelze fest und dunkel wird. Der entstandene, sehr harte Kuchen wurde mit kochendem Wasser aufgelockert und in einer Porzellanschale wiederholt mit Wasser ausgekocht. Der lufttrockene Rückstand wog 120 g, war sehr tonerdehaltig

und schmolz nicht. Er wurde mit verdünnter Salzsäure so lange ausgekocht, bis er beim Verbrennen keinen Rückstand mehr hinterließ. Das so erhaltene Produkt ist ein rötlich-weißes Pulver und schmilzt genau bei 217°. (Es liegt ein reiner Körper vor, wie später gezeigt wird). Ausbeute: 65 g. Aus den wässerigen Extrakten krystallisierte zuerst Phtalsäure, dann p-Nitrophenol aus.

Aufklärung der Konstitution des Körpers.

Die erhaltene Substanz ist in siedendem Wasser und Äther unlöslich, in Alkohol und Chloroform schwer löslich. Eisessig, in dem sie sich etwas leichter löst, ist vorzüglich zum Umkrystallisieren geeignet. Nach einmaligem Umkrystallisieren erhielt ich kleine, schmutzig weiße, seidenglänzende, geschlitzte Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkt 217°. Das Rohprodukt zeigt den gleichen Schmelzpunkt und darf also schon als rein betrachtet werden. Die umkrystallisierte und bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung wurde analysiert.

Analyse:

0,0999 g Subst. ergaben 6,15 ccm N bei 19,5° und 723 mm
0,1596 » » » 10,1 » » » 20° » 723 »
I. 0,1419 » » » 0,3054 g CO_2 und 0,0448 g H_2O
II. 0,1722 » » » 0,3714 g CO_2 und 0,0534 g H_2O

Daraus berechnen sich:

I. 58,70% C, 3,53% H, 6,84% N
II. 58,72% C, 3,46% H, 6,84% N

Die Analysenresultate stimmen gut für ein Dinitrophenolphtaleïn, $C_{20}H_{12}O_8N_2$, welches 58,80% C, 2,97% H, 6,88% N verlangt, und dessen Bildung der Theorie nach bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p-Nitrophenol möglich ist. Diese chemische Struktur konnte aber der vorliegende Körper nicht besitzen, da es nicht gelang, Hydroxylgruppen in seinem Molekül nachzuweisen. Er ließ sich weder benzoylieren noch acetylieren; in Alkalien ist er selbst beim Kochen unlöslich und erteilt ihnen nur eine Gelbfärbung. Zudem sind nitrierte Phtaleïne gelb gefärbte Substanzen.[1]) 2,7-Dinitrofluoran, das

[1]) J. A. Hall, Proc. chem. Soc. 1893, 14.

theoretisch auch hätte entstehen können und das auch keine Hydroxylgruppen besitzt, konnte die unbekannte Substanz ebenfalls nicht sein, da dasselbe 61,51% C, 2,59% H, 7,19% N verlangt.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution des unbekannten Körpers schien die Bestimmung seines Molekulargewichtes notwendig. Sie wurde durch die Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung des Körpers in Naphtalin ermittelt. Es ist:

$$A \cdot M = C,$$

wobei A die Gefrierpunktserniedrigung für eine einprozentige Lösung, M das gesuchte Molekulargewicht, C die Molekulardepression bedeutet, die für Naphtalin C = 69 ist. Drei Versuche mit Lösungen von verschiedenem Gehalt lieferten folgende Resultate:

I. Menge des angewandten Naphtalins: 11,39 g
Darin gelöste Substanzmenge: 0,1644 g
Gehalt der Lösung: 1,443%
beobachtete Depression: 0.25°
demnach $M_1 = 398$

II. Menge des angewandten Naphtalins: 11,39 g
Darin gelöste Substanzmenge: 0,2680 g
Gehalt der Lösung: 2,353%
beobachtete Depression: 0.40°
demnach $M_2 = 406$

III. Menge des angewandten Naphtalins: 15,89 g
Darin gelöste Substanzmenge: 0,4299 g
Gehalt der Lösung: 2,705%
beobachtete Depression: 0.45°
demnach $M_3 = 415$.

Die erhaltenen Resultate stimmen auffallenderweise gut für ein Dinitrophenolphtaleïn, dessen Molekulargewicht sich zu 408 berechnet. Da aber ein solches wegen der Alkaliunlöslichkeit nicht vorliegen kann, so schien die Molekularbestimmung die Frage nach der Konstitution zunächst nicht zu fördern.

Von entscheidendem Einfluß auf die Erkennung der Konstitution des unbekannten Körpers war das Ergebnis eines

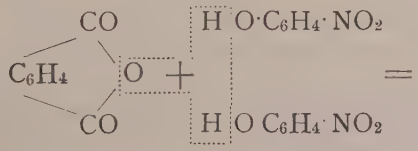
Reduktionsversuches, bei dem durch Spaltung des Moleküls in zwei einfache Komponenten dessen lockere Struktur zutage trat. Da in der Substanz gemäß ihrer Darstellung aus Nitrophenol Nitrogruppen anzunehmen waren, mußte sie sich reduzieren lassen.

10 g Substanz wurden in 100 g Eisessig suspendiert und mit einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach gelindem Erwärmen trat unter vollständiger Klärung der Lösung lebhaftes Sieden ein, das von selbst fortdauerte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde schließlich noch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Aus der durch Eingießen in das siebenfache Volumen Wasser erhaltenen klaren Lösung wurde das Zinn mit H_2S ausgefällt und das Filtrat eingeengt. Durch mühsame fraktionierte Krystallisation ließen sich zwei verschiedene Substanzen isolieren. Gemeinsames Gewicht: 8 g.

Die 1. Substanz krystallisierte in Blättchen und schmolz unter Aufschäumen bei 215°. Vorsichtig erhitzt, lieferte sie ein Sublimat vom Schmelzpunkt 129°. Mit Resorcin trat Fluoreszeïnbildung ein. Es lag also Phtalsäure vor.

Die 2. Substanz krystallisierte in derben Prismen und war in kaltem Wasser leicht löslich. Die Lösung lieferte mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag von Chlorsilber. Mit Natronlauge entstand keine Fällung. Verdünnte Chlorkalklösung brachte eine Violettfärbung hervor, die beim Schütteln in grün umschlug. Diese Reaktion ist charakteristisch für p-Amidophenol. Es lag also das salzsaure Salz dieser Verbindung vor.

Durch die ausgeführte Reduktion ist die fragliche Verbindung in Phtalsäure und p-Amidophenol gespalten worden. Es mußte daher das Nitrophenol sehr locker mit dem Phtalsäurerest verbunden sein. In der Tat kann der Theorie nach Phtalsäureanhydrid auf Nitrophenole auch folgendermaßen einwirken:



$$\begin{array}{l} \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \qquad\qquad + \text{H}_2\text{O} \\ \text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2, \\ \text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \end{array}$$

also ein Phtalsäureester entstehen, eine Art der Einwirkung, wie sie nicht vorauszusehen war. Die weiße Farbe der Substanz, die Analysenwerte und das Molekulargewicht stimmen gleichfalls für diesen Ester, der wie ersichtlich, ein Isomeres des Dinitrophenolphtaleïns ist. Eine mit 5 g Substanz durchgeführte Verseifung in alkoholischer Kalilauge verlief glatt und lieferte 1,4 g Phtalsäure, 2 g p-Nitrophenol und 2 g direkt bei der Verseifung in goldgelben Blättchen sich abscheidendes p-Nitrophenolkalium.

Endgültig bewiesen wurde die Esternatur des Körpers durch seine Synthese aus Phtalylchlorid und p-Nitrophenol.

p-Nitrophenylphtalsäureester aus Phtalylchlorid und p-Nitrophenol.

R. Meyer[1]) gibt ein Verfahren zur Gewinnung von neutralen Phtalsäureestern an und beweist gleichzeitig deren symmetrische Struktur. Der p- Nitrophenylphtalsäureester ließ sich analog herstellen. 5 g Phtalychlorid wurden mit 5 g p- Nitrophenol auf dem Wasserbad erwärmt Unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen trat lebhafte Reaktion ein, die durch weiteres Erhitzen vervollständigt wurde. Die fest gewordene Masse zog ich zuerst mit kochendem Wasser, dann mit warmer, verdünnter Natronlauge aus, um unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung zu bringen. Der Rückstand krystallisierte aus Eisessig in schneeweißen, seidenglänzenden, geschlitzten Nädelchen vom gleichen Schmelzpunkt wie der aus Phtalsäureanhydrid erhaltene Körper. F = 217°. Ausbeute 6 g.

Analyse

I. 0,1252 g Subst. ergab. 7,8 ccm N bei 21° und 721 mm.
II. 0,1344 g » » 8,4 » N » 22° » 721 »

Für $C_{20}H_{12}O_8N_2$

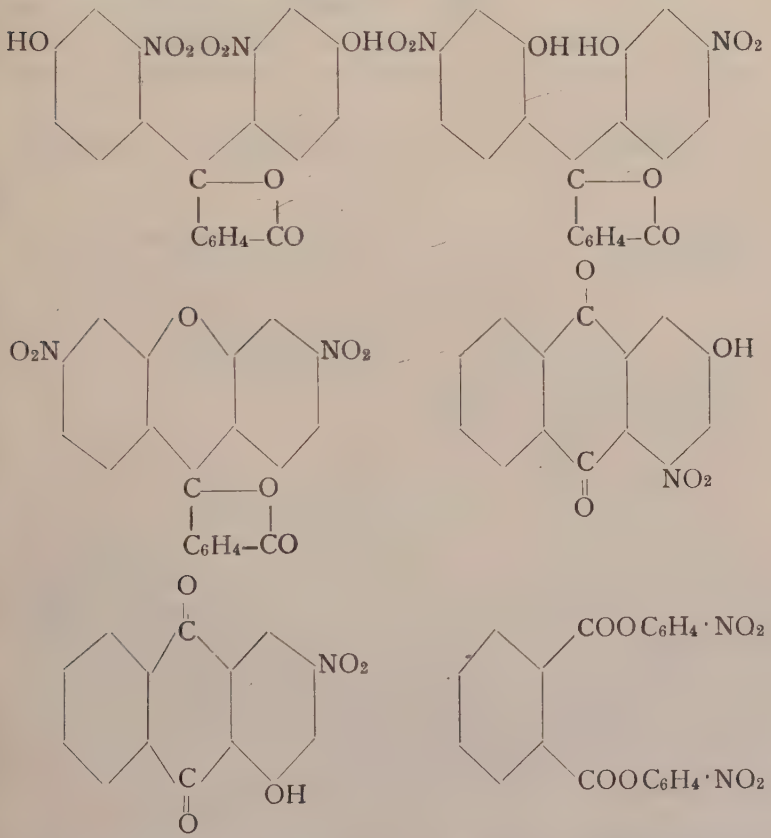
		I.	II.
ber.:	N = 6,88 %		
gef.:	N =	6,69 %,	6,67 %.

[1]) R. Meyer und A. Jugilewitsch. Ber. 30, 780.

2. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf m-Nitrophenol.

m-Nitrophenol ist schwerer zugänglich als seine beiden Isomeren. Es wurde nach Bantlin[1]) aus m-Nitroanilin über die Diazoverbindung erhalten. 100 g m-Nitroanilin ergaben eine Ausbeute von 40 g reinem m-Nitrophenol vom Schmelzpunkt F=97° (96°).

Aus oben erläuterten Gründen erscheint bei der Einwirkung die Bildung folgender Produkte möglich:



Versuche, m-Nitrophenol mit Phtalsäureanhydrid ohne Kondensationsmittel, mittels Chlorzink oder konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion zu bringen, blieben erfolglos. Alu-

[1]) Ber. 11. 2100.

miniumchlorid bewirkte aber eine Reaktion, wenn, wie bei p-Nitrophenol, Phtalsäureanhydrid in großem Überschuß zugegen war. Das Reaktionsprodukt wurde gewonnen, wie folgt:

Ein Gemisch von 10 g Phtalsäureanhydrid, 10 g m-Nitrophenol und 3 g Aluminiumchlorid wurde zwei Stunden lang auf 135° erhitzt. (Temperatur im Ölbad gemessen.) Die mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Schmelze hinterließ einen fast weißen Rückstand. Aus dem wässerigen Fxtrakt krystallisierte nur Phtalsäure und m-Nitrophenol heraus. Der weiße Rückstand wird am besten aus Eisessig umkrystallisiert und so in weißen, seidenglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 171° erhalten. Ausbeute 2 g. Es bot keine Schwierigkeiten, dieses Reaktionsprodukt als m-Nitrophenylphtalsäureester zu erkennen.

Analyse:

0,1921 g Substanz ergaben 0,4122 g CO_2 und 0,0563 g H_2O.
0,2045 g » » 13 ccm N bei 20,5° und 727 mm.

Für $C_{20}H_{12}O_8N_2$

ber.: 58,80 % C, 2,97 % H, 6,88 % N.
gef.: 58,53 % C, 3,28 % H, 6,87 % N.

Die Struktur des Körpers wurde wiederum durch seine Synthese aus Phtalylchlorid bewiesen.

m-Nitrophenylphtalsäureester aus Phtalylchlorid und m-Nitrophenol.

Die Einwirkung von Phtalylchlorid auf m-Nitrophenol verläuft sehr stürmisch. Ein Gemisch aus 3 g Phtalylchlorid und 3 g des Phenols wird unter lebhafter Salzsäureentwickelung fest. Die erstarrte Masse wird erst mit heißem Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der Rückstand krystallisiert aus Eisessig in schneeweißen, seidenglänzenden Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkt 171°. Ausbeute 3 g. Der m-Ester ist in Eisessig leichter löslich als der p-Ester.

Analyse.

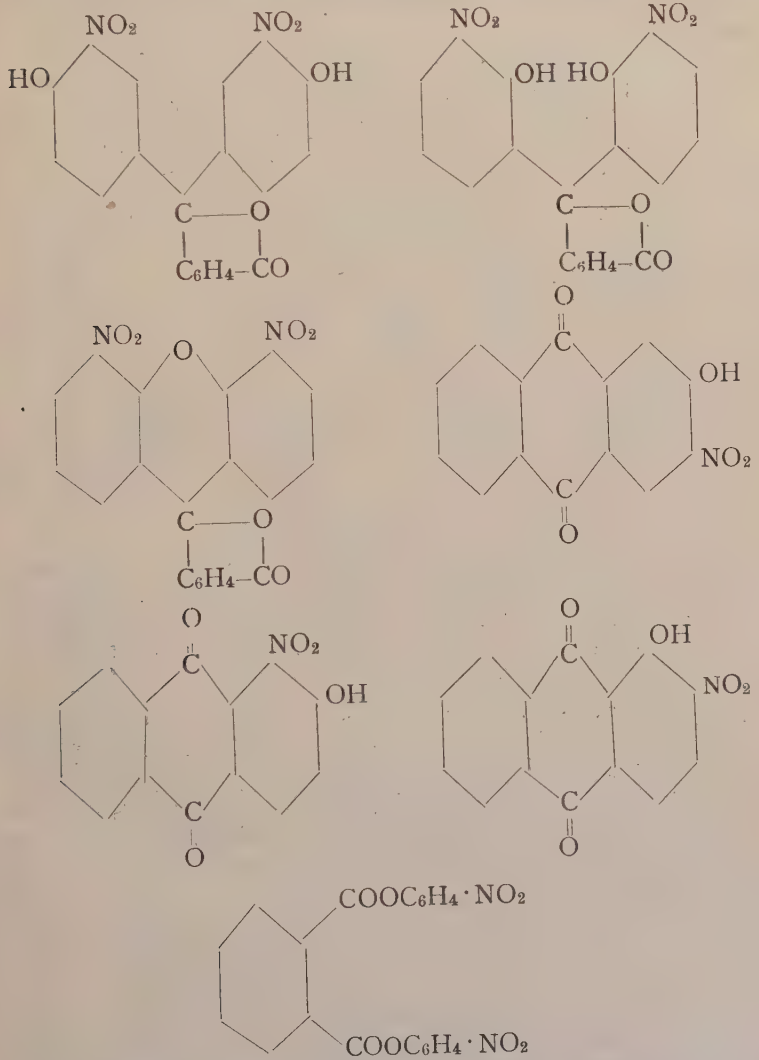
0.2680 g Substanz ergaben 0.5759 g CO_2 und 0.0760 g H_2O
0.1875 g » » 11.8 ccm N bei 22° und 721 mm

für $C_{20}H_{12}O_8N_2$

ber.: 58,80 % C, 2,97 % H, 6,88 % N
gef.: 58,56 % C, 3,17 % H, 6,72 % N.

3. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf o-Nitrophenol.

Bei o-Nitrophenol ist die Anzahl der bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid möglichen Reaktionsprodukte größer als bei seinen Isomeren. In Betracht kommen folgende Körper:



Dennoch konnte nach Durchführung von zahlreichen Kondensationsversuchen unter den verschiedensten Bedingungen

nicht ein einziger davon beobachtet werden; ja, nicht einmal die Bildung des o-Nitrophenylphtalsäureesters vollzog sich bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, obgleich die Existenz-

Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Temperatur in °C		145	190	100	150	120	180	120	110	180	150
Zeit in Stunden		3	3	2	—	2	2	8	3	2	3
Mengen in Gramm	Phtalsäureanhydrid, angew	7	7	13	7	6	7	7	7	10	20
	o-Nitrophenol, angew. . .	10	10	19	10	9	10	10	10	7	5
	Kondensationsmittel. . .	—	—	$AlCl_3$	$AlCl_3$	$AlCl_3$	$AlCl_3$	H_2SO_4	$SnCl_4$	$AlCl_3$	H_2SO_4
	Menge d. Kondensationsm.	—	—	2	11	2	2	6	1	2	100
	Phtalsäure, zurückgew. . .	6	6	×	—	5	×	6	×	×	—
	o-Nitrophenol, zurückgew.	8,5	8	18	—	8,5	9	6	9,5	5	—
	Rückstand	—	—	—	—	0,5	1	—	—	1	—
Versuch No.		I	II	III	IV	V	VI	VII.	VIII	IX	X

Das Zeichen × bedeutet: nicht bestimmt worden.

fähigkeit dieses Esters durch seine Synthese aus Phtalylchlorid verbürgt ist. Im ganzen wurden 10 Versuche durchgeführt. In 8 Versuchen ließ ich ein Molekül Phtalsäureanhydrid auf 2 Moleküle des Phenols, in zwei weiteren Versuchen 1 Molekül Anhydrid auf 1 Molekül Nitrophenol einwirken.

Bei den meisten Versuchen wurden die Ausgangsmaterialien in nur wenig veränderter Menge zurückgewonnen. Am leichtesten ließ sich durch Destillation mit Wasserdampf o-Nitrophenol wiedergewinnen. Wenn daher die zurückgewonnene Menge der des angewandten Nitrophenols nahezu gleich war, konnte naturgemäß auf die Bestimmung der Menge des unveränderten Phtalsäureanhydrids verzichtet werden. Bei Versuch VII und X, also bei denen, wo konzentrierte Schwefelsäure zur Verwendung kam, erhielt ich nur einen Teil bezw. gar kein Nitrophenol zurück, weil dieses durch die Schwefelsäure unter Entwickelung von SO_2-Dämpfen teilweise oder ganz zerstört wurde. Bei Versuch IV trat plötzliche Zersetzung der ganzen Schmelze ein, eine Erscheinung, die weiter unten erklärt wird.

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, war nur bei Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensatiensmittel die Bildung eines wasserunlöslichen Rückstandes, wenn auch in geringer Menge, zu beobachten. Die bei den Versuchen V, VI und IX erhaltenen Rückstände waren schmutzig-weiße, amorphe Pulver und in kochender, verdünnter Salzsäure fast unlöslich. Auch sonst zeigten sie übereinstimmende Eigenschaften: sie hatten keinen Schmelzpunkt, waren tonerdehaltig und in den gebräuchlichen Solventien unlöslich. Durch Kochen mit sehr konzentrierter Salzsäure gelang es, sie vollkommen zu lösen und in Phtalsäure und einen Aluminiumrest zu zerlegen. Phtalsäure krystallisierte aus und wurde durch den Schmelzpunkt ihres Anhydrids charakterisiert; die Tonerde wurde aus der salzsauren Lösung als Hydrat gefällt und durch Glühen mit Kobalttinktur erkannt. Jedenfalls liegen also in den Rückständen keine Kondensationsprodukte mit o-Nitrophenol vor, sondern lediglich Verbindungen von Phtalsäure mit einem Aluminiumrest. Sie weiter zu untersuchen, hatte

daher kein Interesse. Bei der Verwendung von Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel trat immer lebhafte Salzsäureentwickelung ein und die gelbe Schmelze färbte sich nach und nach intensiv rot. Diese Farbe war aber sehr unbeständig; schon durch Berührung der roten Schmelze mit Wasser kehrte die gelbe Farbe zurück. Diese Erscheinungen finden ihre Erklärung in der Bildung einer wasserunbeständigen, rotgefärbten Verbindung aus Aluminiumchlorid und o-Nitrophenol, die schon von Perrier[1]) beobachtet wurde. Perrier gibt ihr gemäß ihrer Bildung die Formel:

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O\boxed{H + Cl}\,AlCl_2 =$$
$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OAlCl_2 + HCl.$$

Durch Wasser wird die Verbindung unter Rückbildung von freiem o-Nitrophenol hydrolysiert. Die analogen Verbindungen entstehen nach meiner Beobachtung auch mit vielen anderen Nitrophenolen; selbst Nitroresorcin, das zwei Hydroxylgruppen besitzt, reagiert in dieser Weise. Die Perrier'sche Verbindung von o-Nitrophenol mit Aluminiumchlorid zersetzt sich, wie ich in einem Nebenversuch fand, bei etwa 150° spontan; daher auch das Verhalten der auf 150° erhitzten Schmelze bei Versuch IV.

o-Nitrophenylphtalsäureester aus Phtalylchlorid und o-Nitrophenol.

Es ist auffällig, daß bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf o-Nitrophenol bei Anwesenheit von $AlCl_3$, entgegengesetzt dem Verhalten der beiden isomeren Nitrophenole, nicht einmal der entsprechende Ester entsteht. Dieses Verhalten ist so zu erklären, daß dieser Ester sich tatsächlich schwerer bildet. Bei seiner Synthese aus Phtalylchlorid wurde festgestellt, daß freies o-Nitrophenol, entgegengesetzt dem Verhalten der beiden Isomeren, mit Phtalylchlorid nicht reagiert, sondern erst das Natronsalz des o-Nitrophenols.

6 g Nitrophenolnatrium wurden mit 5 g Phtalylchlorid erwärmt. Die eintretende Reaktion wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad beendet. Die festgewordene Schmelze wurde

[1]) Perrier, Bulletin 15. 1182.

mit heißem Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, der Rückstand aus wenig siedendem Eisessig umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise den Ester in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 166°. Ausbeute 4 g.

Analyse:

0,1823 g Substanz ergaben 0,3931 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,1896 g » » 12,1 ccm N bei 24,5° und 721 mm.

Für $C_{20}H_{12}O_8N_2$

berechnet: 58,80 % C, 2,97 % H, 6,88 % N.
gefunden: 58,81 % C, 3,38 % H, 6,74 % N.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der bisher ausgeführten Untersuchungen sind folgende:

Entgegengesetzt dem allgemeinen Verhalten der Phenole sind die einwertigen Mononitrophenole nicht fähig, sich mit Phtalsäureanhydrid zu Phtaleïnen oder Anthrachinonderivaten zu kondensieren, sondern es setzt eine bisher noch nicht bekannte Reaktion zwischen Phenolen und Phtalsäureanhydrid ein: Bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid und einem bestimmten Überschuß an Phtalsäureanhydrid reagiert der Anhydridsauerstoff des letzteren mit den Hydroxylwasserstoffatomen zweier Nitrophenolmoleküle, sodaß neutrale Phtalsäureester entstehen. o-Nitrophenol gibt diese Reaktion nicht.

II.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Nitranisole.

Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid auf m- und p-Nitrophenol reagiert der Hydroxylwasserstoff und nicht, wie gewünscht war, einer der Kernwasserstoffe des Nitrophenols mit Phtalsäureanhydrid. Es besteht nun die Möglichkeit, die erwartete Bildung von Phtaleïnen oder Anthrachinonderivaten zu erzielen, wenn die ersterwähnte Reaktion irgendwie verhindert wird. Dies läßt sich erreichen, wenn man den Hydroxylwasserstoff des Nitrophenols durch irgend eine Gruppe, z. B. CH_3, ersetzt. In einem solchen Körper können dann, wenn überhaupt eine Kondensation stattfindet, nur noch die Kernwasserstoffatome reagieren. Eine Kondensation mit einem solchen Phenoläther, der keine freie Hydroxylgruppe mehr besitzt und demnach kein eigentliches Phenol mehr darstellt, ist keineswegs ausgeschlossen, da bereits Anisol mit Phtalsäureanhydrid zu Anisolphtaleïn kondensiert wurde.[1])

Auf Grund dieser Überlegungen wurden Kondensationsversuche mit den leicht zugänglichen Methyläthern des o- und p-Nitrophenols angestellt. Die Versuche wurden wie bei den Nitrophenolen ausgeführt. Die Untersuchung der entstandenen Schmelzen war wiederum einfach, da o- und p-Nitranisol mit Wasserdampf flüchtig sind und so leicht von der Phtalsäure zu trennen waren. Reaktionsprodukte mußten sich wegen voraussichtlicher Unlöslichkeit in kochendem Wasser neben der löslichen Phtalsäure erkennen lassen.

In keinem Fall ist ein uns interessierendes Produkt entstanden. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, spalteten konzentrierte Schwefelsäure und Aluminiumchlorid aus den Nitranisolen Methyl ab. Der in Versuch IV auftretende p-Nitrophenylphtalsäureester, der an seiner Wasserunlöslichkeit und

[1]) Grande, Gaz. 26, I. 223.

Übersicht über die angestellten Versuche.

Mengen in Gramm	o-Nitranisol				p-Nitranisol			
Versuch No.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Temperatur in °C	150	130	120	130	160	120	120	130
Zeit in Stunden	3	2	6	3	2	2½	6	3
Phtalsäureanhydrid, angew.	3	3	4	4	5	5	4	4
Nitranisol, angewandt . .	4,5	4	6	6	6	6	6	6
Kondensationsmittel . . .	—	$AlCl_3$	H_2SO_4	$SnCl_4$	—	$AlCl_3$	H_2SO_4	$SnCl_4$
Menge d. Kondensationsm.	—	1	4	2	—	2	4	2
Phtalsäure, zurückgew. .	3	2,5	4	3,5	5	5	4	3,5
Nitranisol, zurückgew. .	4,5	3	3	5,8	6	5	4,7	6
Reaktionsprodukte . . .	—	1 g o-Nitrophenol	2,7 g o-Nitrophenol	—	—	0,5 g p-Nitrophenol; 0,3 g p-Nitrophenyl-phtalsäureester	0,9 g p-Nitrophenol	—

seinem Schmelzpunkt (gef. 217 °) erkannt wurde, hat sich sekundär aus freigewordenem p-Nitrophenol gebildet.

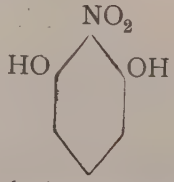
Die Versuchsergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß einwertige Nitrophenole, in denen der Hydroxylwasserstoff durch Methyl ersetzt ist, überhaupt nicht mehr mit Phtalsäureanhydrid reagieren können. Die Kernwasserstoffatome treten also nicht in Reaktion.

III.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf ein zweiwertiges Mononitrophenol.

Das ungewöhnliche Verhalten der einwertigen Mononitrophenole zu Phtalsäureanhydrid im Gegensatz zu anderen, mit allen möglichen Substituenten versehenen Phenolen ist offenbar darin begründet, daß die Nitrogruppe den Phenolcharakter merklich ändert. Das Hydroxylwasserstoffatom in den Nitrophenolen ist vor dem in gewöhnlichen Phenolen dadurch ausgezeichnet, daß es leichter vertretbar ist. Die einwertigen Nitrophenole sind bekanntlich schwache Säuren und vermögen Alkalikarbonat unter Bildung von Nitrophenolakali zu zersetzen, wozu gewöhnliche Phenole nicht befähigt sind Eine zweite und dritte Nitrogruppe betonen diesen saueren Charakter noch mehr und werden sich also noch viel weniger mit Phtalsäureanhydrid kondensieren lassen. Führt man jedoch in ein einwertiges Mononitrophenol ein zweites Hydroxyl ein, so tritt der Einfluß der Nitrogruppe wieder mehr in den Hintergrund; der Charakter des gewöhnlichen Phenols muß wieder stärker zur Geltung kommen. Ein solches zweiwertiges Mononitrophenol sollte sich dann auch wieder mit Phtalsäureanhydrid kondensieren lassen. Gelingt ein solcher Kondensationsversuch, so gewinnt die oben gegebene Erklärung viel an Wahrscheinlichkeit; in diesem Falle würde auch bewiesen sein, daß die Nitrogruppe in Phenolen die Phtaleïnreaktion erschwert, aber ihre Möglichkeit nicht aufhebt.

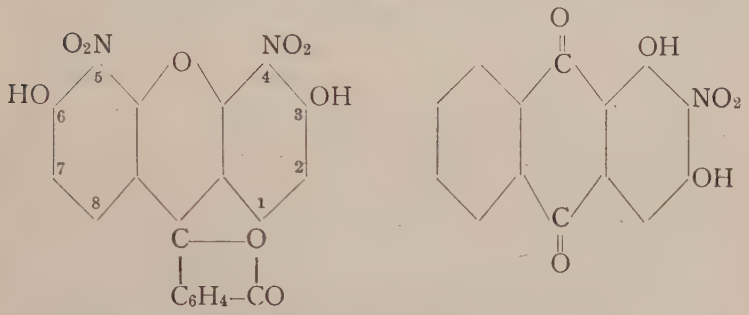
2-Nitroresorcin,



bei dem sich die Hydroyle in m-Stellung zueinander befinden, mußte in hervorragendem Maße zu einer Kondensation be-

fähigt sein, da bekanntlich das Resorcin mit großer Leichtigkeit Fluoreszeïn bildet.

Der Theorie nach sind folgende Produkte zu erwarten:



Bei richtiger Wahl der Versuchsbedingungen wurde in reicher Ausbeute ein Körper gewonnen, der mit dem obigen, schon bekannten 4,5-Dinitrofluoreszeïn identisch ist.

Daneben bildete sich in geringer Menge ein in Alkali mit rotvioletter Farbe löslicher Körper von hohem Schmelzpunkt, der möglicherweise ein Anthrachinonderivat ist, aber nicht näher untersucht wurde.

Über 4,5-Dinitrofluoreszeïn und sein Hydrat.

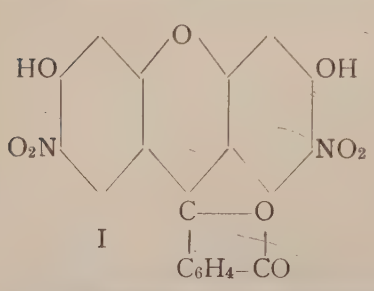
4,5-Dinitrofluoreszeïn ist ein Körper, der den Gegenstand zahlreicher Forschungen bildete. Es wurde bisher nur durch Nitrieren von Fluoreszeïn erhalten. In unreinem Zustand gewann es zum ersten Male Baeyer[1]) neben Tetranitrofluoreszeïn als rotgelben, amorphen Niederschlag. Ein reineres Produkt stellten Hewitt und Perkins durch Verseifung des Diacetats mit 80prozentiger Schwefelsäure dar und analysierten es zum ersten Male.[2]) Aus der Analyse geht hervor, daß auch dieses Produkt, das als gelbes Pulver beschrieben ist, scheinbar noch nicht ganz rein war. Ein von Hewitt und Perkins aus Essigäther in kleinen Prismen erhaltenes Produkt wurde nicht analysiert. Völlig rein wurde das Dinitrofluoreszeïn erst im Verlaufe dieser Arbeit bei der Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Nitroresorcin erhalten. Es stellt ein intensiv

[1]) An. 138. 29.

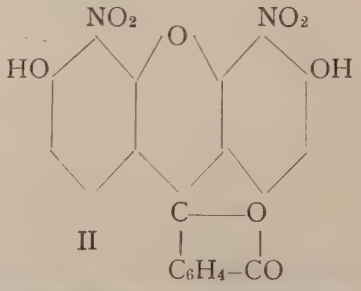
[2]) Journal of the chem. Society 77, 1328 (1900).

gelbes Pulver dar, das mit einem Molekül Benzol in fast farblosen kleinen Prismen zu krystallisieren vermag.

Mit absoluter Sicherheit war man sich über die Stellung der beiden Nitrogruppen im Molekül bisher nicht klar. Hewitt und Perkins[1]) empfahlen zunächst die Formel I, weil sie bei



I



II

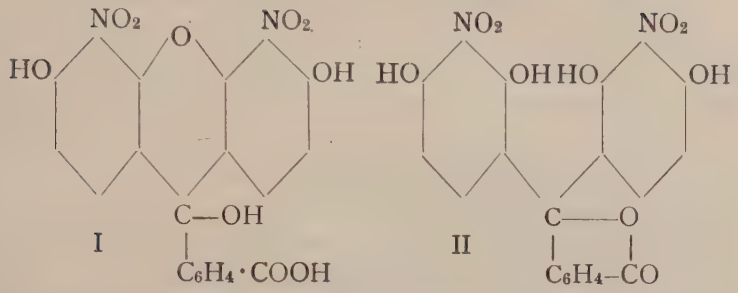
der Kalischmelze eine kleine Menge einer Substanz vom Schmelzpunkt 114° isolierten, die als 4-Nitroresorcin angesehen wurde. (F = 115°). Einige Jahre später sahen Hewitt und Woodforde[2]) die Formel II als die richtige an; bei Einhaltung passender Bedingungen bei der Kalischmelze erhielten sie nämlich, wie schon Matras zeigte, größere Mengen von 2-Nitroresorcin. Durch die Synthese des nämlichen Dinitrofluoreszeïns aus 2-Nitroresorcin dürfte nun einwandfrei festgestellt sein, daß nur die Formel II die richtige sein kann.

4.5-Dinitrofluoreszeïn zeigt gegen Alkalien ein merkwürdiges Verhalten, das die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher auf sich lenkte. Obwohl nämlich der Analyse nach der Pyronring zweifellos intakt ist, löst es sich mit brauner Farbe in Alkali ohne jede Fluoreszens auf, und nach kurzer Zeit schlägt die braune Farbe in ein bleibendes Tiefblau um. Säure fällt aus dieser blauen Lösung einen Körper $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5 \cdot H_2O$, das Hydrat des Dinitrofluoreszeïns, aus, das in wohlkrystallisierten Prismen erhalten werden kann[3]) und eine sehr beständige Substanz ist.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 77. 1324.
[2]) Procced. Chem. Soc. 18. 128.
[3]) Baeyer, An. 183, 31.
Hewitt und Perkins, Journ chem. Soc. 77. 1323.
H. v. Liebig, Journ. pr. Ch. 86. 499 (1912).

Die für das Hydrat aufgestellte Formel I



ist allgemein verlassen worden zugunsten der Formel II, die auf Grund einer Reihe von Tatsachen, die von Hewitt und Perkins[1]) zusammengestellt sind, sowie nach Arbeiten von H. von Liebigs[2]) die meiste Wahrscheinlichkeit besitzt. Der Farbenumschlag der Lösung von Dinitrofluoreszeïn in überschüssigem Alkali von braun nach blau ist also so zu erklären, daß das braune Dialkalisalz des Dinitrofluoreszeïns unter Sprengung der Sauerstoffbrücke des Pyronringes in das blaue Tetraalkalisalz des Nitroresorcinphtaleïns übergeht, das auch rein dargestellt und gut untersucht ist[3]). Nach H. von Liebig zeigen aber die Hydroxyle, die durch Ringöffnung entstanden sind, die Neigung, Alkali in verdünnter wässeriger Lösung wieder abzustoßen, ja bei längerem Stehen den Ring wieder zurückzubilden. Den Grund für die leichte Aufspaltung des sonst so beständigen Fluoranringes sehen Hewitt und Woodforde lediglich in der Wirkung der Nitrogruppen in o-Stellung zum Anhydridsauerstoff[4]) während es sich nach Liebig »bei allen Reaktionen des Brückensauerstoffs nur um Spannungsverhältnisse im Pyronring handelt, die viel weniger von der Art der Substituenten, als von ihrer Stellung an den Phenylen abhängen.« Das von ihm dargestellte 2,7-Dinitrofluoreszeïn verhält sich gegen Alkali wie nicht substituiertes Fluoreszeïn.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 1333.
[2]) Journ. pr. Chemie, 86, 480.
[3]) H. von Liebig, Journ. pr. Chemie, 86, 500.
[4]) Proceed. Chem. Soc. 18, 128—129.

Die Eigenschaft des 4,5-Dinitrofluoreszeïns, sich in Alkalien oder konzentrierter Schwefelsäure ohne Fluoreszens zu lösen ist bemerkenswert, da alle anderen substituierten Fluoreszeïne diese Erscheinung hervorrufen. Untersuchungen haben ergeben, daß Nitrogruppen nur in der 4.5-Stellung die Fluoreszens aufheben. Das 2,7-Dinitrofluoreszeïn Liebigs fluoresziert; ebenso fluoreszieren alkalische Lösungen von Fluoreszeïnen, die im Phtalsäurerest nitriert sind, wie M. T. Bogert und R. Wright[1]) zeigten. Hewitt und Perkins suchen die Nichtfluoreszens der alkalischen Lösung des 4,5-Dinitrofluoreszeïns so zu erklären, daß Alkali nicht an die Hydroxylgruppe, sondern, ähnlich wie bei o-Nitrophenol, an die Nitroxylgruppe tritt.

In Sodalösung löst sich Dinitrofluoreszeïn mit gelbbrauner Farbe auf. Diese Farbe ist viel beständiger als die braune Farbe der alkalischen Lösung. Erst nach stundenlangem Stehen tritt langsam Farbenumschlag nach violett ein. Es bildet sich also offenbar nicht wie bei Verwendung von Alkalihydroxyd das Dinitrofluoreszeïnhydrat, sondern der Pyronring bleibt geschlossen[2]). Die Lösung in Ammoniak, die goldgelb ist, verfärbt sich überhaupt nicht. Bei Verwendung von überschüssigem Ammoniak bildet sich die Reverdni'sche Verbindung[3]), ein Farbstoff, der Tartrazin an Echtheit übertreffen soll. Nitroresorcinphtaleïn, in dem der Pyronring schon geöffnet vorliegt, löst sich im Gegensatz zu seinem Anhydrid in Soda oder Ammoniak sofort mit blauer Farbe auf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Dinitrofluoreszeïn mit gelbbrauner, das Hydrat, Nitroresorcinphtaleïn, mit roter, permanganatähnlicher Farbe auf. Schon durch bloßes Stehen schlägt letztere unter Rückbildung des Anhydrids in gelb um. Die schöne rote Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist offenbar für eine Gruppe von Phtaleïnen charakteristisch, nämlich für diejenigen mit je zwei Hydroxylgruppen in den Phenylen: Brenzkatechinphtaleïn und sein Dimethyläther lösen

---

[1]) Journ. Amerc. Soc 27, 1310—1316.
[2]) Siehe H. v. Liebig, Journ. pr. Chemie 86, 482.
[3]) Ber. 30, 333 (1897).

sich in Schwefelsäure gleichfalls mit dunkelroter Farbe auf.[1]) Fluoranabkömmlinge, bei denen der Ring geschlossen ist, lösen sich darin mit gelber oder gelbroter Farbe auf. Die oben genannte Gruppe von Phtaleïnen zeigt auch gegen Alkali eine gemeinsame Farbenreaktion: Sie lösen sich darin mit blauer Farbe auf.

Bei den über das Nitroresorcinphtaleïn gegebenen Beschreibungen ist bisher nicht darauf aufmerksam gemacht worden, daß das aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällte Produkt gelb ist, während das krystallisierte eine rote Farbe besitzt. Auch schmilzt das gelbe Prodnkt, obgleich es der Analyse nach die nämliche Zusammensetzung besitzt wie das rote, etwa 60° niedriger als dieses. Es scheinen daher zwei Modifikationen des Nitroresorcinphtaleïns vorzuliegen, ähnlich wie solche vom Fluoreszeïn bekannt sind.

4,5-Dinitrofluoreszeïn aus Phtalsäureanhydrid und 2-Nitroresorcin.

Ein Versuch, die Kondensation ohne Kondensationsmittel auszuführen, blieb ohne Erfolg; die Ausgangsmaterialien wurden in fast unveränderter Menge zurückgewonnen. Bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid bildet sich zwar Dinitrofluoreszeïn, aber nur in geringer Menge. Bei einem Versuch mit Aluminiumchlorid, der mit nur wenig Substanz durchgeführt wurde, blieb nach der Entfernung der Ausgangsmaterialien ein geringer, gelb gefärbter, in Wasser wenig löslicher Rückstand, der sich in Alkalien mit brauner, später in blau umschlagender Farbe löste, eine Reaktion, die, wie oben ausgeführt, für Dinitrofluoreszeïn charakteristisch ist. Chlorzink wirkte als Kondensationsmittel wie Aluminiumchlorid, nur schien die Ausbeute noch geringer.

Weitaus am geeignetsten von den zur Verfügung stehenden Kondensationsmitteln erwies sich konzentrierte Schwefelsäure. Ist sie im Überschuß zugegen, so ist ihre kondensierende Wirkung verschwindend; auffällig stark ist dieselbe aber bei

[1]) Baeyer und Kochendörfer, Ber. 22, 2199.

Verwendung einer ganz bestimmten Menge. Das günstigste Mengenverhältnis und die geeignetste Temperatur wurden in mehreren Vorversuchen ermittelt. Nach den gemachten Erfahrungen wird die Kondensation am besten folgendermaßen durchgeführt:

5 Teile Phtalsäureanhydrid (7,3 g) werden in 7 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (10,2 g) gelöst und die Lösung mit 8 Teilen Nitroresorcin (11,6 g) versetzt. Das Gemisch wird im Ölbad 3 Stunden lang auf 145° erhitzt. (Die Temperatur wurde im Ölbad gemessen; in der Schmelze selbst betrug sie 135—140°.) Es tritt bald Farbenumschlag von rot nach schmutzig-gelb ein. Um die Bildung von SO_2-Gas zu vermeiden, darf die angegebene Temperatur nicht wesentlich überschritten werden. Da Nitroresorcin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wird die Schmelze darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei nur etwa 1 g Nitroresorcin überdestilliert. Im Kolben bleibt ein reichlicher, braungelber, pulveriger Rückstand, der heiß von der Phtalsäure getrennt wird. Nach zweimaligem Auskochen mit wenig Wasser wird er getrocknet. Ausbeute 12 g = 76 % der Theorie, für Dinitrofluoreszeïn berechnet.

Da zunächst das Umkrystallisieren der erhaltenen Substanz nicht gelingen wollte, diese aber die meisten Eigenschaften des Dinitrofluoreszeïns zeigte und auch das Diacetat und Dibenzoat dieses Körpers daraus gewonnen werden konnte, wurde sie durch Analyse auf ihre Reinheit geprüft. Verwendet wurde ein im Vacuumexsiccator gewichtskonstant gewordenes Präparat.

Analyse

I. 0,2020 g Substanz ergab 0,4107 g CO_2 und 0,0440 g H_2O
II. 0,2066 g » » 0,4214 g CO_2 » 0,0467 g H_2O

daraus gefunden:

I. 55,45 % C und 2,44 % H
II. 55,63 % C und 2,53 % H.

Die Theorie verlangt jedoch für Dinitrofluoreszeïn $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$:

56,87 % C und 2,37 % H.

Beim Erhitzen des Präparates im Toluolbad trat auch noch ein Gewichtsverlust von 1,33 % (H_2O) ein; es berechnet sich dann aus Resultat II:

56,38 % C und 2,56 % H.

Das Rohprodukt mußte also noch weiter gereinigt werden. Durch langwieriges Extrahieren mit kochendem Benzol, in dem die Substanz nur wenig löslich ist, gelang es den größten Teil umzukrystallisieren und von einem verunreinigenden Stoff zu trennen. Aus der Benzollösung krystallisierten beim Erkalten winzige, fast farblose, zu Warzen vereinigte Prismen aus. Aus 5 g Rohprodukt wurden auf diese Weise 3,5 g krystallisierte Substanz und 0,6 g unlöslicher Rückstand erhalten.

Der einheitlich krystallisierte Körper zeigte mit Alkali die Farbenreaktion des Dinitrofluoreszeins; seine fast weiße Farbe ging aber beim Liegen an der Luft in intensiv gelbe über. Da beim Erhitzen der Substanz auf 100° lebhaftes Aufschäumen beobachtet wurde, suchte ich etwa vorhandenes Krystallbenzol zu bestimmen. Eine auf dem Tonteller abgepreßte Probe des frisch erhaltenen Produktes verlor nach dem Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz 21 % an Gewicht. Eine Probe, die einige Wochen lang in einem gewöhnlichen Präparatengläschen aufbewahrt worden war, verlor bei darauf folgendem Trocknen im Vacuumexsiccator in gleichen Zeiten etwa gleichviel an Gewicht; Konstanz wurde erst im Toluolbade erreicht. Der Gesamtverlust betrug dann 12 %. Da sich für $C_{20}H_{10}(NO_2)O_5 + 1\,C_6H_6$ 18 % Gewichtsverlust berechnen, dürfte man also kaum fehlgehen, wenn man annimmt, daß Dinitrofluoreszein mit einem Molekül Benzol krystallisiert. Genauere Werte lassen sich wegen der Unbeständigkeit der krystallisierten Verbindung schwer erhalten.

Reines Dinitrofluoreszein ließ sich natürlich aus den Krystallen durch Erhitzen im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz erhalten. Die beim Reiben elektrisch werdende Benzolverbindung verliert diese Eigenschaft nach Entfernung des Krystallbenzols. Das benzolfreie Produkt wurde analysiert.

Analyse

0,1774 g Substanz ergab 0,3711 g CO_2 und 0,0426 g H_2O
0,1648 g » » 10,2 ccm N bei 19° und 706 mm

für $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$
ber.: 56,87 % C, 2,37 % H, 6,63 % N
gef.: 57,05 % C, 2,68 % H, 6,57 % N.

Das von Hewitt und Perkins gewonnene Produkt lieferte folgende Analysenwerte[1]): 57,33 % C, 2,68 % H.

Das vorliegende reine Dinitrofluoreszeïn stellt ein intensiv gelbes Pulver dar und zeigt alle oben beschriebenen Reaktionen. Durch den Schmelzpunkt läßt es sich nur schlecht charakterisieren. Bei etwa 135° beginnt es zu sintern, etwa bei 145° ist es geschmolzen.

Der bei der Extraktion des Rohproduktes mit Benzol erhaltene Rückstand ist, seinen Eigenschaften nach zu urteilen, kein Dinitrofluoreszeïn. Selbst nach dreimaligem stundenlangen Auskochen mit Benzol trat kein Gewichtsverlust mehr ein Er ist bei 300° noch nicht geschmolzen. In Natronlauge löst er sich mit rotvioletter Farbe vollkommen auf; die Farbe schlägt selbst beim Kochen nicht in blau um. Auf Zusatz von Säure fällt kein orangegelber, sondern ein schmutzig brauner Niederschlag. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt er schwer, aber vollständig. Die auf 300° erhitzte Probe löst sich nur noch schwer in Alkali. Die braunrote Lösung zeigt deutlich grüne Fluoreszens. Auf seine chemische Zusammensetzung wurde der Rückstand, wie oben erwähnt, nicht geprüft.

4,5-Dinitrofluoreszeïndiacetat.

Zur Identifizierung des erhaltenen Phtaleïns mit dem bereits bekannten Dinitrofluoreszeïn wurde sein Diacetat hergestellt. — 2 g des Rohproduktes werden zu diesem Zweck mit 20 g Essigsäureanhydrid solange erhitzt, bis eine Probe des Gemisches mit verdünnter Natronlauge nur noch schwache Blaufärbung gibt. Die entstandene, dunkle Flüssigkeit wird dann in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich dabei ein Öl aus, das in wenig Minuten krystallinisch erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle werden gut krystallisierte, farblose Rosetten erhalten, wie sie

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 1328.

Hewitt und Perkins beschreiben. Ausbeute 1 g. Die im Vacuumexsiccator gewichtskonstant gewordenen Krystalle wurden analysiert.

Analyse

0,1826 g Substanz ergab 0,3776 g CO_2 und 0,0499 g H_2O

für $C_{20}H_8(NO_2)_2(C_2H_3O)_2O_5$

ber.: 56,91 % C, 2,76 % H

gef.: 56,40 % C, 3,05 % H.

Hewitt und Perkins, sowie Baeyer, der das Acetat schon 1871 analysierte, erhielten nicht besser stimmende Analysenwerte. Beim Erhitzen des Acetats im Toluolbad trat noch ein geringer Gewichtsverlust ein. Die Stickstoffbestimmung ergab für dieses besser getrocknete Produkt:

0,1918 g Substanz ergab 9,8 ccm N bei 20° und 711 mm

daraus berechnet sich:

5,43 % N, während die Theorie 5,53 % verlangt.

Aus siedendem Eisessig läßt sich das Acetat zwar umkrystallisieren, erleidet aber dabei zweifellos Zersetzung: Eine ganz reine Probe wurde mit Eisessig gekocht. Ein Tropfen dieser Lösung erzeugte in kalter, verdünnter Natronlauge starke Blaufärbung, ein Zeichen, daß durch den kochenden Eisessig aus dem Acetat Dinitrofluoreszeïn in Freiheit gesetzt wurde. Letzteres konnte auch aus der Mutterlauge in Substanz erhalten werden. In der Literatur findet man keine Angaben über einen Schmelzpunkt des Diacetats. Es schmilzt aber genau bei 268° unter Aufsteigen.

Dibenzoat.

2 g rohes Dinitrofluoreszeïn wurden in 6 gr Pyridin gelöst, wobei abweichend vom Verhalten zu anderen Lösungsmitteln eine morgenrote Lösung entsteht. Nach Zugabe von 6 g Benzoylchlorid und vierstündigem Stehen war nur noch wenig freies Dinitrofluoreszeïn vorhanden. Beim Eingießen des Produktes in schwefelsaures Wasser schied sich eine harzige Masse aus, die mehrfach mit verdünnter Natronlauge gewaschen wurde. Beim Übergießen mit Essigäther wurde das Harz krystallinisch. Aus siedendem Essigäther schieden sich nach dem Erkalten

farblose Prismen aus, die auffallende Ähnlichkeit mit den Schwalbenschwanzzwillingen des Gipses besaßen. Die im Vacuumexiccator gewichtskonstant gewordene Substanz wurde analysiert.

Analyse

I. 0,1725 g Substanz ergab 0,4079 g CO_2 und 0,0498 g H_2O

für $C_{20}H_8(NO_2)_2(COC_6H_5)_2O_5$

ber.: 64,76% C und 2,86% H, 4,44% N.

I. gef.: 64,49% C und 3,30% H.

Im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, verlor die Substanz noch ein wenig an Gewicht und lieferte folgende Analysenresultate:

II 0,1369 g Substanz ergab 0,3239 g CO_2 und 0,0404 g H_2O

0,1904 g » » 7,7 ccm N bei 19° und 709 mm

daraus berechnet sich:

II. 64,53% C, 3,30% H und 4,31% N.

Das Dibenzoat ist in siedendem Eisessig und Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, leicht löslich in Pyridin. Benzol ist, wie gefunden wurde, zum Umkrystallisieren am geeignetsten. Krystalle aus Pyridin sind am besten ausgebildet, doch ist die Mutterlauge, wenn auch reines Benzoat zum Lösen verwendet wurde, immer reich an Dinitrofluoreszeïn. (Vergl. Acetat in Eisessig!) Aus Essigäther, in dem das Benzoat übrigens nur mäßig löslich ist, scheidet es sich beim Erkalten in oben beschriebener Form ab. Die gesättigte Lösung läßt sich aber bei vorsichtigem Arbeiten bis etwa auf $^1/_{10}$ des Volumens einengen, ohne daß Krystallisation eintritt. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich dann plötzlich Drusen von langen Nadeln aus, die, auf den Tonteller gebracht, spontan gänzlich zerfallen. Aus ihnen läßt sich wieder die erste Krystallform gewinnen. Es liegen demnach eine stabile und eine labile Form vor. Das reine Dibenzoat hat einen sehr scharfen Schmelzpunkt bei 286°, der in der Literatur nicht angegeben ist.

Hydrat des Dinitrofluoreszeïns oder Nitroresorcinphtaleïn.

Obgleich die Eigenschaften des synthetischen 4,5-Dinitrofluoreszeïns mit denen des aus Fluoreszeïn durch Nitrieren er-

haltenen Produktes gut übereinstimmten, war die Identität beider doch noch nicht einwandfrei festgestellt, da die physikalischen Eigenschaften des Phtaleïns und seiner Derivate in der Literatur nur ungenau beschrieben sind. Die Identifizierung gelang aber durch den Vergleich der Hydrate. H. v. Liebig gibt nämlich für das Hydrat des nach letzterer Art erhaltenen Dinitrofluoreszeïns den sicheren Schmelzpunkt 211—212° an.[1]) Ein von mir erhaltenes Produkt zeigte neben allen anderen beschriebenen Eigenschaften den gleichen Schmelzpunkt. Seine Gewinnung geschah wie folgt:

1,7 g reines Dinitrofluoreszeïn wurden in 50 ccm etwa 10prozentiger Natronlauge gelöst. Die erst braune, dann blau werdende Lösung wurde eine Minute zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fiel mit verdünnter Salzsäure ein dichter, gelber Niederschlag, der zum Teil abgenutscht, zum Teil mit Äther aufgenommen wurde. Aus der roten ätherischen Lösung krystallisierten rote, glänzende, gut ausgebildete Prismen aus, die im Vacuumexsiccator getrocknet wurden. Der nach dem Verdunsten der Mutterlauge gebliebene Rest lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, Krystalle von gleicher Beschaffenheit. Gesamtausbeute: 1,4 g. Analysiert wurde zunächst das aus Äther krystallisierte Produkt.

Analyse

0,1842 g Substanz ergab 0,3694 g CO_2 und 0,0512 g H_2O
0,1732 g » » 9,4 ccm N bei 19° und 714 mm
0,1811 g » » 10 » N » 20° » 716 »

für $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5 \cdot H_2O$

ber.: 54,54 % C, 2,75 % H, 6,36 % N
gef.: 54,69 % C, 3,11 % H, 5,91 % N
5,83 % N.

Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt lieferte bei der Analyse einen besseren Wert für Stickstoff.

0,1575 g Substanz ergab 9 ccm N bei 22° und 721 mm;
daraus berechnet sich: 6,10 % N.

Schmelzpunkte: Der Schmelzpunkt des gefällten Produktes ist unscharf. Bei 115° beginnt es zu sintern, bei etwa 140°

[1]) Journ. pr. Chemie 86, 500.

ist es geschmolzen. Das aus Äther umkrystallisierte Produkt schmolz bei 208°, das aus Alkohol umkrystallisierte bei genau 211°.

Das gefällte, amorphe Produkt unterscheidet sich der Zusammensetzung nach nicht von dem roten krystallisierten Körper. Die im Vacuumexsiccator konstant gewordene Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werte:

Analyse

0,1251 g Substanz ergab 0,2488 g CO_2 und 0,0359 g H_2O,

daraus findet man:

54,24 % C und 3,21 % H.

v. Liebig gibt noch genauer stimmende Werte an. Auch ist das chemische Verhalten der beiden Körper vollkommen gleich. Wohl aber bestehen physikalische Unterschiede. Der Schmelzpunkt des gefällten Produktes liegt bedeutend tiefer, seine Farbe ist nicht rot, sondern gelb, und beim Reiben wird es elektrisch.

Schluss.

Die Ergebnisse der angestellten Untersuchungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

I. Einwertige Mononitrophenole und ihre Methyläther vermögen mit Phtalsäureanhydrid keine Phtaleïne zu bilden. m- und p-Nitrophenol bilden mit Phtalsäureanhydrid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid neutrale Phtalsäureester.

II. Nitroresorcin, ein mehrwertiges Mononitrophenol, bildet mit Phtalsäureanhydrid ein Phtaleïn, jedoch keinen Phtalsäureester.

Anhang.

Über das Guajacolphtaleïn.

Die Äthergruppe gehört zu denjenigen Substituenten im Phenolmolekül, die die Kondensationsfähigkeit des Phenols mit Phtalsäureanhydrid nicht wesentlich beeinträchtigen, ist ja sogar das Anisol, das gar kein eigentliches Phenol mehr ist, noch imstande, mit Pthalsäureanhydrid Anisolphtaleïn zu bilden.[1]) Eingehender studierte das Verhalten eines Phenoläthers zu Phtalsäureanhydrid Burger.[2]) Er kondensierte nämlich Monomethylresorcin und zeigte dabei, wie vielseitig solch eine Reaktion verlaufen kann. Baeyer und Kochendörfer, die schon 1889 das isomere Guajacol mit Phtalsäureanhydrid kondensierten[3]), wissen von einem komplizierten Reaktionsverlauf nicht zu berichten. Auch analysierten sie das erhaltene Guajacolphtaleïn nicht.

Dieses Phtaleïn, das zur Gruppe des Nitroresorcin- und Brenzkatechinphtaleïns gezählt werden muß, genauer zu studieren, sowie festzustellen, ob die Kondensation im Gegensatz zu Burgers Beobachtungen wirklich einen einfachen Verlauf nimmt, war der Zweck der folgenden Untersuchungen.

Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Guajacol.

Ohne Kondensationsmittel konnte bei der Einwirkung von Phtalsäure auf Guajacol keine Reaktion beobachtet werden. Chlorzink und Aluminiumchlorid wirkten als Kondensationsmittel nur sehr schwach und waren mithin als solche ungeeignet. Eine Schmelze, die z. B. durch vierstündiges Erhitzen eines Gemenges von 6 g Guajacol, 3 g Phtalsäureanhydrid und

[1]) Grande, Gaz. 26, I. 223.
[2]) Dissertation, München, Techn. Hochschule 1912.
[3]) Ber. 22, 2199.

3 g Aluminiumchlorid auf 130° erhalten wurde, lieferte nur 0,3 g eines Produktes, das nach seinen Reaktionen aus Guajacolphtaleïn bestand.

Wie schon Baeyer und Kochendörfer fanden, verläuft die Kondensation am besten unter dem Einfluß von Zinntetrachlorid. Bei der Verarbeitung der erhaltenen Schmelze verfuhr ich jedoch nicht wie diese, weil ich darin bald ein reichliches, schwarzes, alkoholunlösliches Nebenprodukt auffand, das bei dem von Baeyer und Kochendörfer angegebenen Verfahren durch Natronlauge neben Guajacolphtaleïn unnötigerweise mitgelöst und dann wieder ausgefällt wurde. Bei der Extraktion des entstandenen dunklen Niederschlages mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle entging es dann der Entdeckung. Es empfiehlt sich überhaupt nicht, das gebildete Phtaleïn zur weiteren Reinigung in Alkali zu lösen, da die alkalische Lösung in hohem Maße zersetzlich ist.

Nach Ergebnissen zahlreicher Vorversuche verfährt man zur Gewinnung des Guajacolphtaleïns und des Nebenproduktes viel einfacher folgendermaßen:

Ein auf 100° erhitztes Gemenge von 25 g Guajacol und 15 g Phtalsäureanhydrid wird allmählich mit 13 g Zinntetrachlorid versetzt und dann vier Stunden auf 120° gehalten. (Temperatur in der Schmelze gemessen) Die erst rosenrote, leichtflüssige Schmelze wird durch das Erhitzen dunkel und zäh. Zur Entfernung der unveränderten Ausgangsmaterialien wird sie darauf vier- bis fünfmal mit warmem Wasser ausgezogen, bis die zähe Masse in ein schwarzes Pulver zerfällt, das nun mit kochendem Alkohol extrahiert wird. Dabei bleibt ein in Alkohol unlösliches schwarzes Pulver zurück. Die dunkelbraune alkoholische Lösung wird einige Zeit mit Tierkohle gekocht, bis eine in Wasser gegossene Probe einen fast weißen Niederschlag fallen läßt. Die alkoholische Lösung wird dann auf etwa 100 ccm konzentriert und unter Umrühren in die etwa fünffache Menge Wasser gegossen, das mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist. Es fällt ein weißer Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt und kaum nachdunkelt. Säuert man das Wasser nicht an, so entsteht meist eine Emulsion, aus der sich selbst

nach 24stündigem Stehen kein Niederschlag absetzt. Der weiße Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Ausbeuten: 9,5 g weißes Produkt (Phtaleïn).
12 g schwarzer Rückstand (Zinnlack).

Schwarzer Rückstand.

Der nach der Extraktion mit Alkohol verbliebene schwarze Rückstand verlor nach viermaligem Auskochen mit Alkohol nicht mehr an Gewicht und wurde so völlig frei von mechanisch beigemengtem Guajacolphtaleïn erhalten. Er stellt ein feines, schwarzes, schweres, sehr zinnhaltiges Pulver dar und ist in Solventien unlöslich. In Alkalien löst sich das Produkt mit schmutzig-braunvioletter Farbe auf; auf Zusatz von Säure fällt ein braunschwarzer Niederschlag von gleichen Eigenschaften. Aus folgenden Tatsachen ist zu entnehmen, daß die Substanz wahrscheinlich ein Zinnlack des Guajacolphtaleïns ist. Wird sie mit Salzsäure gekocht, so geht langsam Substanz in Lösung. Aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff Zinn als Sulfid aus; das Filtrat hiervon gibt mit Natronlauge eine dunkelblaue Lösung, woraus man auf freigewordenes Guajacolphtaleïn schließen muß. Die Säure hat also den Lack in mindestens zwei Komponenten gespalten. Daß Guajacolphtaleïn vorher chemisch an das Zinn gebunden war, erhellt daraus, daß ein mit kochendem Wasser oder Alkohol erhaltenes Extrakt des schwarzen Lackes mit Natronlauge nicht die mindeste Farbenreaktion zeigte.

Bei der nach obigem Prinzip ausgeführten Kondensation bildet sich der Zinnlack immer in gleicher Menge. Ein wiederholter Versuch gab eine Ausbeute von 12,5 g.

Weißes Produkt.

Das erhaltene weiße Produkt ist in den meisten Solventien leicht löslich, schwer löslich in Benzol. Trotz zahlreicher Versuche konnte es nicht krystallisiert erhalten werden. Ebensowenig gelang es Baeyer und Kochendörfer, die das Produkt als eine bräunliche Substanz beschreiben. Chemisch zeigte das von mir erhaltene Produkt das nämliche Verhalten: Es gab alle Reaktionen des Guajacolphtaleïns.

Aus den folgenden Untersuchungen geht hervor, daß es sich um ein alkoholhaltiges Guajacolphtaleïn handelt, aus dem das Phtaleïn selbst erst durch längeres Erhitzen zu gewinnen ist.

Der im Vacuumexsiccator gewichtskonstant, zugleich gelblich-weiß gewordene Körper schäumte beim Erhitzen; durch eine zweckmäßige Versuchsanordnung ließ sich daraus durch Destillation Alkohol in Substanz gewinnen, der zur Charakterisierung in Jodoform übergeführt wurde. Auch in der Analyse kommt der Krystallalkoholgehalt zum Ausdruck:

Analyse

I. 0,2065 g Substanz ergab 0,5204 g CO_2 und 0,0910 g H_2O
II. 0,2060 g » » 0,5217 g CO_2 » 0,0954 g H_2O
III. 0,2075 g » » 0,5232 g CO_2 » 0,0928 g H_2O

daraus berechnet sich:

I. 68,73 % C und 4,93 % H.
II. 69,07 % C » 5,18 % H.
III. 68,77 % C » 5,00 % H.

Die erhaltenen Werte stimmen für Guajacolphtaleïn + $^1/_2$ Mol. Alkohol, $C_{22}H_{18}O_6 + {}^1/_2\, C_2H_5{\cdot}OH$. Dieses Produkt verlangt:

68,82 % C und 5,23 % H.

Der Krystallalkohol läßt sich nur schwer vollkommen aus der Substanz entfernen, wie folgende Untersuchungen zeigen.

Eine bei 130° gewichtskonstant gewordene Probe wurde analysiert:

0,2052 g Substanz ergab 0,5205 g CO_2 und 0,0897 g H_2O; daraus berechnet sich:

69,18 % C und 4,89 % H.

Eine bei 145° gewichtskonstant gewordene Probe ergab für Guajacolphtaleïn erst zufriedenstellende Analysenresultate:

0,2007 g Substanz ergab 0,5120 g CO_2 und 0,0874 g H_2O

für $C_{22}H_{18}O_6$

ber.: 69,84 % C und 4,76 % H
gef.: 69,58 % C » 4,87 % H.

Der Gesamtgewichtsverlust nach dem Erhitzen betrug 6,59 %. Für $C_{22}H_{18}O_6 + {}^1/_2\, C_2H_5{\cdot}OH$ berechnet es sich zu 5.73 %.

Der Analyse nach liegt in dem so erhaltenen Produkt reines Guajacolphtaleïn vor. Es bildete eine glasige Masse,

die sich nicht in einen krystallisierten Körper verwandeln ließ. Dieses Verhalten ist nicht verwunderlich, da nicht einmal das reine Dibenzoat krystallisiert erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt des Phtaleïns, der von Baeyer und Kochendörfer nicht erwähnt wird, ist unscharf. Bei etwa 90° beginnt die Substanz zu sintern und geht allmählich in eine dunkle, geschmolzene Masse über. Bei 105° ist die Substanz mit Sicherheit als geschmolzen zu betrachten. — In Alkali löst sich das Phtaleïn mit schöner blauvioletter, aber unbeständiger Farbe auf. Beim Verdünnen wird die Lösung reinblau. Säure erzeugt aus konzentrierter Lösung einen fast weißen Niederschlag. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist wie die des Brenzkatechin- und Nitroresorcinphtaleïns dunkel rosenrot. Äther entzieht der Lösung unter Entfärbung das Phtaleïn.

Guajacolphtaleïndibenzoat.

Zur weiteren Charakterisierung des Guajacolphtaleïns wurde sein Dibenzoat bereitet.

Das durch Erhitzen auf 140° vom größten Teil seines Alkohols befreite Guajacolphtaleïn wurde in einer Menge von 5 g in 30 g Pyridin gelöst und mit überschüssigem Benzoylchlorid solange stehen gelassen, bis kaum noch Phtaleïn durch verdünntes Alkali nachweisbar war Beim Eingießen der Lösung in schwefelsaures Wasser schied sich eine hellbraune, zähflüssige Masse aus, die zuerst mit verdünntem Alkali gewaschen und dann durch Destillation mit Wasserdampf von Benzoësäureäthylester befreit wurde. Die zähe Masse wird dabei im kochenden Wasser hell und erstarrt. Sie wurde in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich der Ester als ein fast weißes Pulver aus, das aber selbst nach viermaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode und auch bei Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel nicht als krystallisiert bezeichnet werden konnte. Baeyer und Kochendörfer beschreiben nämlich den Ester als mikroskopisch kleine Würfel. — Ausbeute: 4,4 g.

Die Analysenwerte, die das getrocknete Produkt lieferte, stimmen gut für Guajacolphtaleïndibenzoat.

Analyse

I. 0,2174 g Substanz ergab 0,5890 g CO_2 und 0,0848 g H_2O
II. 0,2277 g » » 0,6142 g CO_2 » 0,0905 g H_2O

für $C_{22}H_{16}O_6(CO\,C_6H_5)_2$

ber.: 73,72 % C und 4,43 % H
I. gef.: 73,89 % C » 4,37 % H
II. » 73,57 % C » 4,44 % H.

Das Benzoat ist in Solventien weniger löslich als das freie Phtaleïn. Beim Erhitzen beginnt es bei 105° zu sintern; bei 108° wird die Masse orangerot und durchsichtig.

Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Guajacol unter Anwendung von Zinntetrachlorid als Kondensationsmittel ist die Bildung einer größeren Anzahl von Reaktionsprodukten nicht zu beobachten, doch verläuft bei Anwendung dieses Mittels die Reaktion auch nicht so einfach, wie Baeyer und Kochendörfer angeben, sondern es bildet sich eine verhältnismäßig reichliche Menge vom Zinnlack des Guajacolphtaleïns als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt entsteht eine Substanz, die aus Guajacolphtaleïn besteht.